



УДК:544

Новая конструкция устройства для осуществления микроэкстракции

Волков С.М., Черновец А.Н.

Научно-производственное Общество с дополнительной ответственностью «ЛюкЭл», Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 1.06.2010 г.

Аннотация

В данной публикации описывается новое устройство для реализации метода капиллярной твердофазной микроэкстракции (МТМЕ). Конструкция данного устройства основана на использовании микротрубки, закрытой с одной стороны, с сорбентом, нанесенным на внутреннюю поверхность. Метод МТМЕ хорошо совместим с газовым хроматографом. Термодесорбция происходит в модифицированном дозаторе газового хроматографа.

Новое устройство испытано на примере анализа искусственных смесей бензола, толуола, этилбензола, п-ксилола, м-ксилола и о-ксилола в воде. Предлагаемое устройство с тенаксом в качестве сорбента обеспечивает устойчивое определение простейших ароматических углеводородов в водных смесях на уровне 0.01 мкг/дм^3 с относительным стандартным отклонением не более 9%.

Ключевые слова: газовая хроматография, капиллярная колонка, микроэкстракция, сорбент, ароматические углеводороды, твердофазная микроэкстракция, капиллярная твердофазная микроэкстракция.

A novel microtube microextraction (MTME) sampling device is proposed in this paper. The construction of this device is based on a piece of internally coated microtube, closed at one end. MTME can be easily coupled with gas chromatograph. The standart split/splitless injector, after simple modernization can be used for the thermal desorption of the analytes from the sorption layer.

Estimation of BTEX in water matrix served as example of the new device applicability. Proposed device with Tenax-TA as sorbent can provide a stable detection of the simple aromatic compounds at the level of $0.01 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ with RSD (n=5) not more than 9%.

Keywords: gas chromatography, capillary column, microextraction, sorbents, BTEX, SPME, MTME

Введение

В настоящее время для определения следов органических соединений в воздушных и водных матрицах широко используют метод твердофазной микроэкстракции (SPME) [1-5]. Отличительной чертой этого метода является совмещение в одном устройстве систем пробоотбора и ввода пробы в хроматограф. Процедура SPME, кроме того, позволяет полностью отказаться от использования органических растворителей, а также отличается простотой и экспрессностью.

Устройство для реализации метода SPME представляет собой модифицированный микрошприц с выдвигающейся из защитной иглы сорбционной нитью, на внешней поверхности которой закреплен слой сорбента.

В широко распространенном в аналитической практике варианте SPME [1] аналиты извлекают из анализируемой матрицы путем погружения сорбционной нити в газовые смеси или водные растворы, а ввод пробы в газовый хроматограф осуществляется за счет термодесорбции аналитов непосредственно в дозаторе хроматографа.

Опыт практического применения указанных устройств позволяет выделить ряд присущих им недостатков: ограниченный объем (0,5 мкл) сорбционных слоев, а, следовательно, их низкая сорбционная емкость; применение хрупких, непрочных, движущихся кварцевых нитей и трущихся поверхностей в составе устройства существенно снижает его надежность; весьма ограничен круг твердых сорбентов, пригодных для нанесения на внешнюю поверхность кварцевой нити.

В предлагаемой работе описано устройство, в значительной мере свободное от указанных недостатков. Принципиальным отличием предлагаемого устройства является наличие сорбционного слоя на *внутренней* поверхности микротрубки, закрытой с одного конца (микропробирка). Такая конструкция позволяет существенно упростить процесс нанесения, увеличить объем сорбционного слоя, повысить механическую прочность и надежность устройства, а также снизить его стоимость. Кроме того, предлагаемая конструкция позволяет проводить синхронный отбор пробы на несколько ловушек из одной точки. Изменение конструкции устройства повлекло за собой изменение процедуры ввода пробы в дозатор газового хроматографа. Микропробирка вводится в горячую зону дозатора таким образом, чтобы входной конец капиллярной колонки оказался внутри устройства. После завершения процесса термодесорбции микропробирка извлекается из дозатора за счет потока газа-носителя.

Таким образом, этот вариант SPME можно назвать методом микроэкстракции в микропробирке – micro tube micro extraction (МТМЕ). Возможности метода МТМЕ иллюстрируются на примере определения субмикrogramмовых количеств ВТХ в водных матрицах.

Эксперимент

Для реализации метода применяли стеклянную микропробирку со следующими геометрическими параметрами: длина 20 мм; внутренний диаметр 1,1 мм; наружный диаметр 1,5 мм. Внутренняя поверхность покрыта монослоем сорбента Tenax®ТА. Толщина слоя соответствует размерам частиц сорбента и составляет примерно 100 мкм. Общая масса ловушки составляет 30 мг, а масса сорбента - 1,5 мг. После изготовления каждую ловушку кондиционировали в потоке гелия при 300°C. Схематическое изображение устройства представлено на рис. 1.

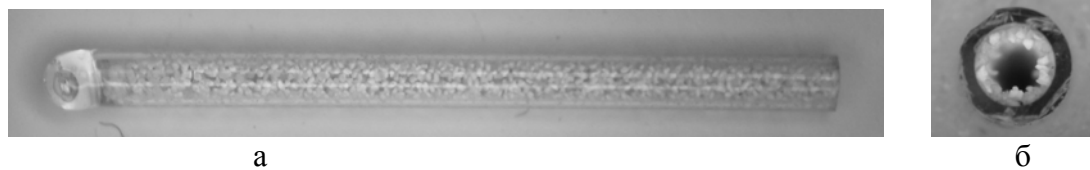


Рис. 1. Сорбционная трубка А-вид сбоку; Б-поперечное сечение

Градуировочные растворы готовили путем смешивания чистых веществ с дистиллированной водой с последующим экспоненциальным разбавлением. 10 см³ градуировочных растворов помещали в виалы вместимостью 20 см³.

Определение проводили методом анализа равновесной газовой фазы. С этой целью микропробирки размещали над поверхностью жидкости в закрытом сосуде, где происходило диффузионное равновесное концентрирование определяемых компонентов на поверхности сорбента. Схематическое изображение устройства представлено на рис. 2.

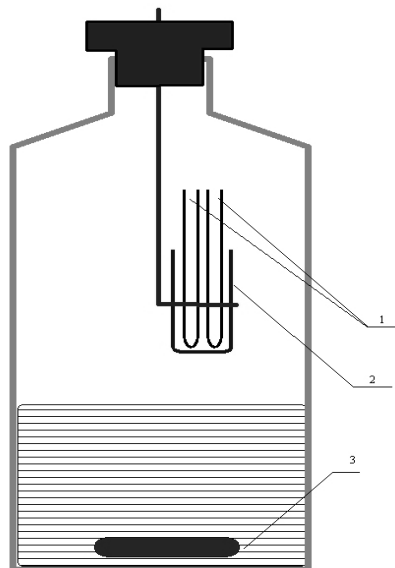


Рис. 2. Сосуд с сорбционными трубками (1- сорбционная трубка, 2 – микроконтейнер, 3 – перемешивающий элемент магнитной мешалки)

Десорбцию проводили в модифицированном дозаторе газового хроматографа при температуре 300°C. Схематическое изображение устройства представлено на рис. 3.

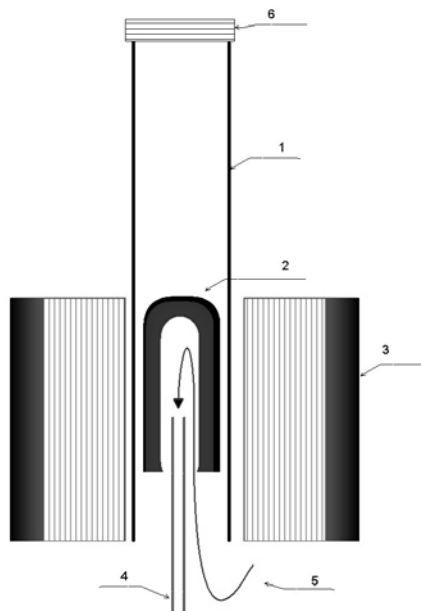


Рис. 3. Устройство для ввода сорбционных трубок (1 - направляющая для сорбционной трубки, 2 – сорбционная трубка, 3 - нагревающие элементы испарителя, 4 - капиллярная хроматографическая колонка, 5 - газ-носитель, 6 - съемная прокладка)

Хроматографическое определение проводили на газовом хроматографе "Хромос ГХ-1000" (РФ) с модифицированным испарителем и ионизационно-пламенным детектором.

Для разделения углеводородов использовали капиллярную колонку: материал – стекло + кварц; длина 55 м; внутренний диаметр 0,63 мм; неподвижная фаза - полиэтиленгликоль, толщина пленки 0,5 мкм, эффективность колонки 73000 тт. по толуолу, (НП ОДО "Люкэп") (РБ). Условия проведения анализа приведены в табл. 1

Таблица 1. Условия проведения анализа и градуировки

Показатель	Значение
Температура термостата колонки, °С	70
Температура испарителя, °С	300
Температура детектора, °С	150
Суммарный расход газа-носителя, см ³ /мин	30
Коэффициент деления потока на входе в колонку	1/5
Расход газов для ионизационно-пламенного детектора, см ³ /мин:	
водород см ³ /мин	20
воздух см ³ /мин	200

Результаты и их обсуждение

Предложенный вариант твердофазной микроэкстракции представляет собой способ концентрирования пробы в устройстве, совместимом с газовым хроматографом, допускающем термодесорбцию и ввод пробы без промежуточной стадии криофокусирования. Кроме того, малые размеры устройства позволяют вести процесс ввода пробы при высоких линейных скоростях газа-носителя, что значительно снижает размывание зоны десорбированных паров.

При отборе проб скорость экстракции лимитируется диффузией аналитов внутри устройства, однако миниатюрные размеры устройства (длина – 20 мм, внутренний диаметр – 1.1 мм) позволяют использовать его как для пассивного, так и для активного отбора проб.

Для оценки пределов обнаружения использовались искусственные смеси бензола, толуола, этилбензола, п-ксилола, м-ксилола и о-ксилола в воде. По предложенному методу были установлены следующие минимальные определяемые концентрации (LOD):

- бензол 0,038 мкг/дм³;
- толуол 0,017 мкг/дм³;
- этилбензол 0,014 мкг/дм³;
- ксилолы 0,012 мкг/дм³.

На стадии градуировки стандартное отклонение не превышало 9% при использовании двух различных ловушек для проведения параллельных анализов, а коэффициент корреляции не опускался ниже 0,95 для линейной зависимости типа $y=ax$ по каждому компоненту, в диапазоне концентраций от 0,01 мкг/дм³ до 10 мкг/дм³.

Особенностью твердофазного микроконцентрирования является зависимость чувствительности от коэффициентов распределения аналитов между полимером и

газовой фазой. Это явление приводит к тому, что разные аналиты при одной и той же концентрации дают на хроматограмме пики с разной площадью (Рис.4).

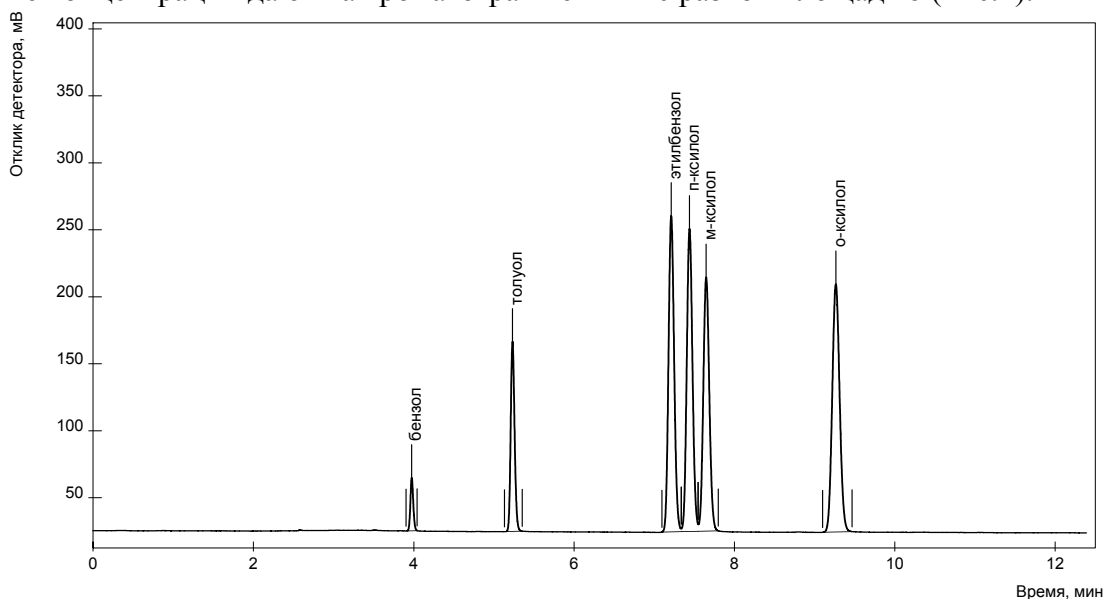


Рис. 4. Типовая хроматограмма смеси ароматических углеводородов

Заключение

Таким образом, предложенное устройство позволяет проводить параллельный синхронный отбор пробы на несколько ловушек из одной точки пробоотбора, обеспечивает достаточно высокую чувствительность анализа, допускает возможность длительного (2,3 недели) хранения проб, обладает высокой механической прочностью и низкой стоимостью. Для определения нанogramмовых количеств аналитов достаточно нескольких миллилитров жидкой пробы.

Список литературы

1. Pawliszyn J. US Patent 5,691,206 25.11.1997
2. Solid Phase Microextraction. Theory and Practice Pawliszyn J. New York: Wiley-VCH Inc., 1997. 275 p.
3. Solid Phase Microextraction. A Practical Guide / Ed Wercinski S.A.S., Dekker M., Inc., 1999. 264 p.
4. Pawliszyn J. Solid Phase Microextraction. In the book A Century of Separation Science / Ed. Isaaq H.J. New York: M. Dekker, 2002. P. 399.
5. Макаров Е.Д., Столяров Б.В., Березкин В.Г. и др. Новая конструкция сорбирующего устройства для концентрирования примесей органических соединений и их последующего газохроматографического определения // Журнал аналитической химии. 2005, Т. 60, № 1, с. 11-16

Волков Сергей Михайлович - заместитель директора по науке НП ОДО «Люкэп» тел. (375) 17-233-40-67

Черновец Александр Николаевич - старший научный сотрудник НП ОДО «Люкэп»

Volkov Sergey M. – Deputy Director of Scientific Affairs of «Lucap» Ltd, Minsk, email: vsm@tut.by

Chernovets Aleksandr N. – senior scientist of «Lucap» Ltd, Minsk, e-mail: lexchernovez@gmail.com